

LIST OF PRIOR ART DOCUMENT

(1) JP Patent Publication No. 1988(63)-053272

(Page 4 Line 10n the specification)

⑪ 特許公報 (B2)

昭63-53272

⑥Int.Cl.¹C 25 B 9/00
1/46
9/00

識別記号

308
310

序内整理番号

6686-4K
6686-4K

⑪⑪公告 昭和63年(1988)10月21日

発明の数 4 (全22頁)

⑬発明の名称 アルカリ金属塩化物水溶液の電解槽

⑭特願 昭55-107054

⑮公開 昭56-55578

⑯出願 昭55(1980)8月4日

⑰昭56(1981)5月16日

優先権主張

⑪1979年8月3日⑬イタリア(I.T.)⑪24919A/79

⑪1980年1月28日⑬イタリア(I.T.)⑪19502A/80

⑭発明者

オロンジオ・ド・ノラ イタリア国ミラノ・ピアザ・デラ・リバブリカ19

⑮出願人

オロンジオ・ド・ノ ラ・イムピアンチ・エ レットロキミシ・ソシ エタ・ペル・アジョニ

⑯代理人

弁理士 戸水辰男 外3名

審査官

中嶋清

⑰参考文献

特開 昭54-9754 (JP, A) 特開 昭54-97581 (JP, A)

1

2

⑭特許請求の範囲

1 イオン交換膜5の表面に電気触媒粒子7, 1
4からなる物質を結合することによつて得られた
電極層-膜組立体と、

前記組立体の一方の電極層側に設けられた比較的剛性の粗目スクリーン8と、

前記組立体の他方の電極層側に設けられ且つ圧縮時の1.5倍以上の体積を有する弾力的圧縮性マット13とを、

内側にリブまたは突起を有するカソード端板と
内側にリブまたは突起を有するアノード端板との
間において圧縮することによつて構成され、

前記弾性圧縮マットは、金属ワイヤからなる一連の螺旋状コイルの織物であるアルカリ金属塩化物水溶液の電解槽。

2 イオン交換膜5の表面に電気触媒粒子7, 1
4を結合することによつて得られた電極層-膜組
立体と、

前記組立体の一方の電極層側に設けられた比較的剛性の粗目スクリーン8と、

前記組立体の他方の電極層側に設けられた可撓性あるいは柔軟性の薄いスクリーン13bと、

前記薄いスクリーン13bの外表面に設けられ

且つ圧縮時の1.5倍以上の体積を有する弾力的圧縮性マット13aとを、

内側にリブまたは突起を有するカソード端板と
内側にリブまたは突起を有するアノード端板との
間において圧縮することによつて構成され、

前記弾性圧縮マットは、金属ワイヤからなる一連の螺旋状コイルの織物であるアルカリ金属塩化物水溶液の電解槽。

3 イオン交換膜5と、

前記イオン交換膜5の一方の表面に設けられて
一方の電極として使用される比較的剛性の粗目ス
クリーン8と、

前記イオン交換膜5の他方の表面に設けられて
他方の電極として使用される可撓性あるいは柔軟
性の薄いスクリーン13と、

前記薄いスクリーン13の外表面に設けられ且
つ圧縮時の1.5倍以上の体積を有する弾力的圧縮
性マット13aとを、

内側にリブまたは突起を有するカソード端板と
内側にリブまたは突起を有するアノード端板との
間において圧縮することによつて構成され、

前記弾性圧縮マットは、金属ワイヤからなる一連の螺旋状コイルの織物であるアルカリ金属塩化

物水溶液の電解槽。

4 イオン交換膜 105 と、

前記イオン交換膜 105 の一方の表面に設けられて電極として使用される可撓性あるいは柔軟性の薄いスクリーン 108 a と、

前記薄いスクリーン 108 a の外表面に設けられて電極として使用される比較的剛性の粗目スクリーン 108 と、

前記イオン交換膜 105 の他方の表面に設けられて他方の電極として使用される可撓性あるいは柔軟性の薄いスクリーン 114 と、

前記薄いスクリーン 114 の外表面に設けられ且つ圧縮時の 1.5 倍以上の体積を有する弾力的圧縮マット 113 と、

前記弾力的圧縮マット 113 の外表面に設けられた比較的剛性の粗目スクリーン 122 とを、

内側にリブまたは突起を有するカソード端板と内側にリブまたは突起を有するアノード端板との間において圧縮することによって構成され、

前記弾性圧縮マットは、金属ワイヤからなる一連の螺旋状コイルの織物であるアルカリ金属塩化物水溶液の電解槽。

発明の詳細な説明

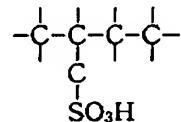
この発明は、ハライドイオン含有水溶液例えば塩酸および/またはアルカリ金属塩化物あるいは対応する他の電解可能ハロゲン化物の電気分解による塩素または他のハロゲンの新規な製造法に関する。アノードおよびカソードが多孔性隔膜(以下隔膜とする)で隔離されている単一槽で、アルカリ金属塩化物または他のハロゲン化物をアノード液室を通して循環しその一部を隔膜を通してカソード液に流して電気分解することにより、塩素は長い間作られてきた。

アルカリ金属塩化物溶液を電気分解するゆえに、塩素はアノードで発生し、アルカリ金属炭酸塩または重炭酸塩でもよいがより普通にはアルカリ金属水酸化物のアルカリ溶液がカソードで形成される。このアルカリ溶液はアルカリ金属塩化物も含み、これは次の工程でアルカリ溶液から分離しなければならず、この溶液は比較的希薄でまれには 12~15wt% アルカリ以上である。苛性ソーダの商業的濃度は 50wt% またはそれ以上であるから、希薄溶液中の水は蒸発させてこの濃度を達成しなければならない。

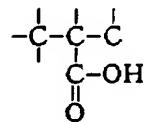
極く最近、イオン透過性隔膜としてイオン交換樹脂または重合体の使用に関する相当の研究が行われてきた。

それは、薄くて、イオンを移行させるが水流を 5 実質的に通さない無孔性のイオン選択性重合体であるイオン交換膜(以後膜という)を備えたクロロアルカリ電解槽に関するものである。この目的に用いられる代表的な重合体は、フッ化炭素重合体例えばトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレンの重合体である。例えば、イオン交換基を含むトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレンの重合体または共重合体が、この目的に用いられる。

イオン交換基は、普通はスルfonyl 酸、スルfonyl amide、カルボン酸、リン酸等のカチオン性基で、炭素原子を介してフッ化炭素重合体鎖に結合しカチオンを交換する。したがつて、重合体は、次の一般式を有している。



または



30 このような隔膜は、ジュポン社より "Nafion" 旭ガラス株式会社より "フレミオン" の名称で製造されかつ GBpat1184321、USP3282875 および USP4075405 に記載されている。

これらの膜は、カチオン透過性であるがアノード液はこれを貢流しないので、塩化アルカリ電解槽のこれら材料の膜を通してハライドイオンは殆んど移動しなくて得られるアルカリは殆んどクロライドイオンを含んでいない。さらに、より濃厚なアルカリ金属水酸化物を作ることが可能で得られるカソード液は 15~45wt% NaOH またはそれ以上を含んでいる。USP4111779 および USP4100050 その他多数がこの方法を説明している。イオン交換隔膜の応用は、他の用途例えば水の電気分解にも提案されている。

このような電気分解を、電解槽中で行い、この場合アノードまたはカソードあるいは両者が、電気化学的攻撃に抵抗性の導電性物質の多孔性薄層の形態でかつ膜（以後、電極一膜組立体という）表面に結合または組込まれているものも公知である。同様な電極一隔膜組立体を、“固体重合体電解質”電池と称する燃料電池に用いることも古くから提案されている。このような電池は、ガス燃料電池として古くから用いられ、塩酸またはアルカリ金属塩化物ブラインから塩素の電解製造用に変性させることに最近ようやく成功した。

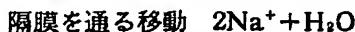
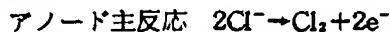
固体重合体電解槽での塩素製造には、電極は普通フッ化重合体例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）よりなるバインダーで、イオン交換膜の表面に永久的に結合した導電性、電気触媒物質の多孔性薄層より構成されるのが普通である。

USP3297484記載のような好ましい処理法によれば、導電性、電気触媒的材料の粉末をポリテトラフルオロエチレン粉末の水性分散物と混合し、PTFE1%当り粉末2~20%を含む柔らかくて重い混合物を得ている。混合物は必要に応じて稀釈し、支持金属シートに拡げて乾燥し、その後粉末層をアルミニウム箔でカバーし、PTFE粒子の焼結を行うに充分な温度でプレスして薄い、密着フィルムを得る。アルミニウム箔を苛性アルカリ浸出で除去後、有孔電極を隔膜表面に適用し、PTFEマトリックスが隔膜に焼結するのに充分な温度でプレスする。急冷後、支持金属シートを除去し、電極を隔膜に結合させて残す。

電解槽の電極は、アノード室およびカソード室を分離する隔膜の両表面に緊密に結合しあつ金属構造物により別々に支持されていないので、電極への電流の伝達および分配の最も効果的な方法は、電解槽の組立中に均一に分布した多数の点で電極表面と接触する一連の突起部またはリブを備えた電流伝達構造物による電極表面全部にわたる均一に分布した多数点接触によるものである。その電極一膜組立体は、それぞれアノードおよびカソードである2個の電流伝達構造物の間でプレスしなければならない。

反応剤がガス状、電流密度が小かつ電極での副反応が起きない燃料電池で起きることと反対に、溶液特に食塩ブラインの電気分解に用いる固体電解槽では解決困難な問題を生じる。食塩ブライン

の電気分解用電解槽では、槽の各部で次の反応が起きる。



したがつて、アノードでは所望の塩素放電主反応以外に、ある程度の水の酸化も起きその結果で起きるだけ低く保つてはあるが酸素が発生する。この酸素発生の傾向は、隔膜と接触している触媒粒子よりなるアノードの活性サイトでのアルカリ性環境により特に強化される。事実、アルカリ金属

15 ハロゲン化物の電気分解に適したカチオン交換隔膜は、1個毎に異なる輸率を有し、カソード液に存在する高アルカリ性条件下では、これら隔膜の若干は隔膜を横切つてカソード液からアノード液へヒドロキシアニオンのある程度の移動がある。

20 さらに、液体電解質の電極活性表面への効率的移動およびそこでのガス発生に必要な条件は、電解質およびガスに対する流れ部分が燃料電池用のものよりも相対的により大きいことで特徴づけられるアノードおよびカソードの隔膜が必要である。

25 電極は逆に最小の厚さ、普通は40~150μmの範囲を有して、液体電解質の大量の効率的物質交換ができねばならない。この要求以外に電極特にアノードを構成する電気触媒的、導電性物質はしばしば殆んど導電性を有しないバインダーで結合さ

30 れた白金族金属酸化物または粉末金属を含む混合酸化物であるために、電極はその主要寸法方向で僅かに導電性である。したがつて、集電子との高密度接触以外にも均一な接触圧が、電解槽での抵抗低下を制限しあつ電解槽の活性表面全体にわたる均一な電流密度にするために必要である。

35 これらの要求を満たすことは、特に大きな表面積例えば一般に塩素100トン/日以上の能力を有する塩素製造プラントで工業的に用いるもので特徴づけられる電解槽では困難である。経済的理由

40 で、工業的電解槽は、少なくとも0.5m²、好ましくは1~3m²またはそれ以上の電極表面を必要とし、かつしばしば直列に電気的に接続してフィルタープレス型配置に結合ロッドあるいは液体または気体ジャックにより組立てた数十個までの複極

電解槽よりなる電解装置を構成する。

この寸法の電解槽は、電流伝達構造物即ち接触平面性に対する極めて低い誤差を有する集電子の製造および電解槽組立て後に電極一膜組立体への均一な接触圧力を与えることに関し大きな技術的問題がある。さらに、このような電解槽で用いる隔膜は、非常に薄くて電解槽中の固体電解質を横切る抵抗低下を制限しなければならず、その厚さは多くの場合0.2mm以下で、稀に2mm以上であり、隔膜は電解槽の閉鎖中に高い圧力がこれに加えられると多くの点で容易に破損するか薄くなる。したがつて、アノード集電子およびカソード集電子は殆んど完全に平面である以外に殆んど正確に平行でなければならぬ。

小寸法の電解槽では、ある程度の集電子の可撓性を与えて正確な平面性および平行性からの僅かな偏奇を補償させながら、高度の平面性および平行性が維持できる。米国特許第4343689号では、食塩電解用の固体電解質単極型電解槽において、カソード集電子およびアノード集電子がともに、相互にオフセットしたそれぞれの一連の垂直金属リブに溶接したスクリーンまたはエクスパンデッドメタルよりなり電解槽の組立中にスクリーンをある程度彎曲させてより均一な圧力を隔膜表面に加えることが記載されている。

米国特許第4217401号では、食塩電解用の固体電解質複極型電解槽において、複極セパレーターをその両側および一連のリブまたは突起を有する電極に対応する部分に設けている。平面性および平行性からの僅かの偏奇を補償するために、非受働態化材料で被覆した2個またはそれ以上のバルブメタルのスクリーンまたはエクスパンデッドシートよりなる弾性手段の挿入を企図しており、この弾性手段はアノード側リブと隔膜のアノード側に結合したアノードとの間で圧縮される。

しかし、これらの2つの特許は大きな電極表面で特徴づけられる電解槽では、深刻な制限および欠点を伴つてゐる。第1の方法では、所望の接触圧力の均一性が欠除し勝ちで、接触圧力の大きな点で電流集中が生じ、その結果分極現象、隔膜および触媒電極の不活性化、隔膜の局部的破損および触媒性物質の局部的な機械的損耗がしばしば生じる。第2の方法では、複極セパレーター表面に、極めて高度な平面性および平行性を与へねば

ならないが、これはリブおよび複極セパレーターのシール表面に精密で高コストの機械加工を必要とする。さらに、エレメントの高剛性は、シリーズに沿つて蓄積する傾向のある圧力集中を伴つて、単一のフィルターブレス配置において組立て可能なエレメントの数は制限される。

これらの困難性の結果、電流分配スクリーンは、電極一膜組立体に対し押し付けたとき若干の電極部分は接触しなかつたり、または本質的に効果がない程度軽度に接触している。分配スクリーンを、スクリーンに対応する可視的印象を示すことのできる感圧紙に対して押し付ける比較試験で、約10%ないし最高30~40%のスクリーン面積が感圧紙にマークを生ぜず、これはこれらの大きな面積が接触しなかつたことを示している。この観察を電極に適用すれば、実質的な電極面積が作動していないか実質上そうであることは明らかである。

この発明の電解槽は、隔膜または膜で分離されたアノードおよびカソードの少なくとも一つを含む電解槽ハウジング、電気分解すべき電解質を導入する手段、電解生成物を除去する手段および電解用電流を印加する手段よりなり、電極表面と同一の広がりの弾性的圧縮性マットにより、少なくとも1つの電極を隔膜または膜に対し押し付け、弾性マットは隔膜に対し押付け可能で均一に分布した多数の接触点で隔膜と接触する電極に弾性反動力を加えかつ個々の接触的に働く過剰圧力を弾性マットの平面上にある任意の軸に沿つて横方向で隣接する圧力の小さい点に伝導可能であり、このために弾性マットは電極の全表面にわたつて圧力を分配し、弾性マットは開口構造を有してガスおよび電解質が通過して流れるようになつてゐる。

この発明のハロゲン発生法は、ハロゲン化物含有電解質水溶液を隔膜または膜で分離された少なくとも一つのカソードおよびアノードを備えた電解槽中で電気分解し、アノードおよびカソードの少なくとも一方は電解質およびガスの流れに開口しつつ、電極表面に圧力を加え圧力を横方向に分配できる導電性、弾力的に圧縮可能なマットにより隔膜または膜と多数の点で直接接触に保たれたガスおよび電解質透過性表面を有してその表面の圧力を均一にするようになつてゐる。

この発明により、多孔性電極表面と隔膜または膜との間の効率的電気的接触が達成され、かつ隔膜または膜と直接接觸している多孔性電極層表面の大部分、通常は実質上全部に沿つて延びる易圧縮性、弾性マットにより電流分配または電気的荷電表面を電極に対し押し付けて局部に過剰圧力を生じることなく容易に極性を与える。

この圧縮性マットは特性としてスプリング様で、その非圧縮厚さを60%までまたはそれ以上小さくするように電極表面に対し裏壁または加圧部材からの圧力の適用により押し付けることができ、圧縮マットは締付け圧力を解放したときもとの厚さに実質上弾力的に戻ることができる。したがつて、その弾性的記憶により、圧力応力を分配し接觸している表面の不規則性を補償できるので、実質上均一な圧力を加えることができる。圧縮性マットは、電解質の電極への容易な接近およびガスでも液体でも電解生成物の電極からの容易な逃散を与える。

したがつて、圧縮性マットは構造上開口しかつ大きな遊離容積を含み、弾力的圧縮性マットは、一般にこれと接觸する電解質の電気化学的攻撃に抵抗性の金属で作られ導電性でかつ電極表面全体にわたつて極性および電流を分配する。

少なくとも一つの電極が膜と結合する場合には、電導性弾力的圧縮性マットが電極に直接係合してもよいが、好ましくはマット自身と電極層との間に介在させた柔軟なニッケル、チタン、ニオビウムまたは他の抵抗性金属の導電性スクリーンがあつてもよい。

このスクリーンは容易に屈曲し電極表面の何らかの表面不規則性に適応する薄い、多孔性シートである。これは微細網状の薄いスクリーンまたは多孔性フィルムである。一般に、メッシュまたは孔寸法は圧縮性マットよりも小さくかつ低圧縮性または実質上非圧縮性である。何れの場合でも、反対側に押し付けられている反対電極または少なくともガスおよび電解質透過性表面を有する電極一膜組立体に開口メッシュ層を、担持させ押し付ける。圧縮性マットおよび薄い微細スクリーン(もしこれがあれば)は電極一膜組立体に結合していないので、移動(摺動)自在であつて電極一膜組立体の外形および電極の外形に容易に合致でき、電解槽の締付け圧力を実質上均一に電極一膜

組立体全表面に分配できる。

この発明の好ましい具体例の弾力性電流集電子は、開口網構造を有し電解質および電解生成物に抵抗性のワイヤー織物よりなる実質上平面状導電性金属ワイヤーマットおよびワイヤーの若干または全部が一連のコイル、波またはクリンプまたは他の波動外形を形成しその直径は実質上ワイヤーの太さより大きく好ましくは少なくとも製品平面に平行な少なくとも1つの準線に沿つてマットの厚さに対応していることを特徴としている。もちろん、このようなクリンプは、スクリーンの厚さを横切る方向に設けてある。

これらのクリンプ、コイル、波その他の形態のしわは、しわ付織物またはマットの厚さと直角の軸に関して傾斜またはカーブした側部を有し、集電子を圧縮したとき、若干の変位または圧力が横方向に伝達され圧力の電極部分へのより均一な分布がなされる。マットを圧縮する表面の平面性および平行性の不均一性のために、隣接部分に働くよりも大きい圧縮力が加えられる若干のコイルまたはワイヤーループは、より変形し近くのコイルまたはワイヤーループに力を伝達することで過剰の力を放出する。

したがつて、マットは実質的な範囲への圧力均等化物として働きかつ限度を越えた单一接觸点に作用する弾性反動力を防止するのに効果があり、このために隔膜は過度に締め付けまたは貫通される。もちろん、このような弾力性マットの自己調節能力は、電極一膜組立体の全表面にわたる良好かつ均一な接觸分布を得るのに役立つている。

一つの極めて効果的な具体例では、一連の螺旋状、円筒状の渦巻ワイヤーよりなり、そのコイルは両隣の螺旋と交絡関係で相互に巻きついている。螺旋は、長さが電極室の高さまたは幅と実質上対応するかまたは少なくとも10cmまたはそれ以上の長さのもので、交絡した螺旋の数はその幅全体を結合するのに充分であり、螺旋の直径は螺旋ワイヤーの直径の5~10倍またはそれ以上である。この好ましい配置によれば、ワイヤー螺旋そのものは螺旋により取り囲まれる電極室の断面の極めて小さな部分を占めそして螺旋はすべての側部が開放されているので電解質の循環できる内部チヤンネルおよび電極室に沿つたガス泡の上昇路を与える。

しかし、上記のように螺旋状、円筒状渦巻きを両隣の螺旋と交絡関係で巻くことは必ずしも必要でなく、単一の隣接金属ワイヤー螺旋よりなついててもよい。この場合、螺旋は、交互に単に係合しているそれぞれのコイルと相互に並列している。これにより、高い接触点密度が達成され、反対電極または反対電流集電子および電解槽端板により示される共働平面を有している。

別の具体例によれば、電流集電または分配マットはクリンプした編成メッシュまたは金属ワイヤー織物よりなり、それぞれ1本のワイヤーは編成メッシュまたは織物のクリンプの最大高さに相当する大きさの一連の波を形成する。したがつて、各金属ワイヤーは交互に圧力を加える板として働く電解槽端板および隔膜表面に結合した多孔性電極板、または電極層または膜と圧縮性マットとの間に介在させた中間柔軟電導性スクリーンと接触する。少なくともメッシュの一部は、織物の厚さを横切つて延びかつ端部方向に流れる電解質に対し開いている。

別法として、個々に成形によりクリンプさせた後、2個またはそれ以上の編成メッシュまたは織物を、重ね合せて所望の厚さの集電マットを得ることもできる。

金属メッシュまたは織物のクリンプは、集電マットに負荷適用表面即ち裏壁または端板の1cm当たり少なくとも約50~2000kg負荷の下で大きな圧縮性および優れた弾力性を与える。

この発明の電極は、電解槽の組立て後、電極室の深さに相当する厚さを有するのが好ましいが、電解室の深さはより大きくすることもできる。この場合、電極室の裏壁の表面から間隔のある多孔性で実質上剛性のスクリーンまたは板は、圧縮性弾力集電マットに対する圧縮表面として作用する。その場合、少なくとも相対的に剛性なスクリーン前の空間は、開いており、発生したガスおよび電解質が流れる電解質チヤンネルを与える。マットは非常に小さな厚さおよび容積に圧縮できる。例えば、はじめの容積および/または厚さの約50~90%またはそれ以下に圧縮できるので、マットは電極一膜組立体および電解槽の導電性裏板を締め付けることによりその間で押し付けまたは圧縮される。マットと接触している要素の隣接表面に関して、マットは移動または摺動自在であ

る。締め付け圧を加えたとき、弾力的圧縮性マットを構成しているワイヤーループまたはコイルは、変形して横方向に摺動してこれと接触する全表面に均一に圧力を分布する。このようにして、マットは電極表面全体に分布している個々のスプリングより秀れた機能を発揮する、というのはスプリングは固定されて担持表面の不規則性を補償するような圧力点間での相互作用がないからである。

10 電解槽の締め付け圧力の大部分は、集電子を形成する金属ワイヤーの单一のコイルまたは波により弾力的に記憶されている。実質上大きな機械的歪は、隣接したのに対して1つまたはそれ以上のコイルまたはクリンプに弾性変形の相違が生じないので、この発明の弾力的集電マットは電解槽の組立て中により歪の大きい点または部分の貫通または不当に薄くなることを効率的に防止または回避できる。したがつて、対向電極の電流伝達構造物の平面性からの偏位以外に、この構造物と電解槽の裏板または後部加圧板との間の平行性からの偏位も許容できる。

この発明の電極一膜組立体と弾力性マットからなるものは都合よくカソードで、より剛性のアノードと一緒になつていているかまたはアノードにより対向している。これはアノード側の電極は多少とも剛的に支持されていることを意味する。食塩ブラインの電気分解用槽では、カソード圧縮性マットは苛性ソーダおよび水素環境に対し高抵抗性のためにニッケルまたはニッケル合金またはステンレス鋼のワイヤーが好ましい。マットは、白金族金属またはその酸化物、コバルトまたはその酸化物または他の電気的触媒で被覆して水素過電圧を低下させるのが好ましい。

35 使用中その弾力性を保持できる他の任意の金属、例えば白金族金属またはその酸化物のような非受動態化被覆を任意的に有するチタンも用いられる。後者は特に酸性アノード液と接触してアノード側で用いるとき有用である。

上記の通り、白金族金属またはその酸化物または他の抵抗性電解触媒物質の導電性粒子の層は、膜に結合できる。この電極層は、通常厚さが少なくとも約40ないし150ミクロンで、USP3297484記載のようにして作られ、所望によりこの電極層は膜の両側に適用できる。この電極層は実質上連

続しているので、ガスおよび電解質透過性であるが、圧縮性マットを保護し、したがつて全部でなくとも大部分の電気分解はこの電極層の上で起き、もしあつたとしても電気分解例えはガス発生は電極層の裏側に係合する圧縮マットでは極く僅かしか起きない。特に、電極層の粒子がマット表面より低い水素（または塩素）過電圧を有するときそうである。この場合、マットは電流分配具または電流を低導電性層に分配する集電子として働く。

これに対し、結合電極が使用されず圧縮性マットが直接隔膜または膜と係合する後で述べる別の具体例において、またはマットと隔膜または膜との間に多孔性、柔軟性導電性スクリーンまたは他の多孔性導電材が介在するときでさえも、マットの開口構造は前部、内部および圧縮性マットの後部を含めて隔膜または膜から離れた後部への電解質の障害のない通路を確保する。したがつて、開口していて完全に閉鎖されていない圧縮したマットは、隔膜または膜と直接接触する全突出表面の2～4倍またはそれ以上の活性電極表面を与えられる。

このようなマットを介在スクリーンを含むまたは含まない隔膜または膜に押し付けたとき、介在スクリーンを備えたまたは備えないマットを単に隔膜または膜に接触させたときに達成させるのと同じ電流量で、5～150ミリボルトだけの電圧低下が達成できる。これは、発生塩素トン当たりのキロワット時消費電力の実質的節約を示す。マットを圧縮したとき、隔膜または膜から離れている部分は接近するが隔膜または膜からは離れたままであり、電気分解の領域は増大し、この表面積増加で甚だしい電圧上昇なしにより多量の電気分解ができる。

マットの後部部分で実際の電気分解が殆んど起きないときでも、マットは腐蝕に対し良好に分極される。例えば、ニッケル製圧縮性マットを膜、に結合した高電導度電極粒子の連続層に突き合せたとき、電気的シールドはマット上で電気分解が殆んど起きない程大きい。このような場合、ニッケル製マットが腐蝕することが観察され、特にアルカリ金属水酸化物が15wt%を越えかつ若干の塩素が存在するときは著るしい。隔膜または膜と直接接觸している開口、多孔性構造物で、空間部

分へのおよびマットの裏側にさえも充分な開いた通路が与えられ、少なくともその露出表面は負に分極または腐蝕に対し陰極保護される。これは、ガス発生または他の電気分解が起きていない表面にさえも適用できる。これらの利点は、電極端部で囲まれる全面積で測定した電極表面の1000A/m²以上の電流密度で、特に顯著である。

結合電極が使用される場合には弾力性マットは電極一膜組立体に対し、突出面積当たり50～2000g/cm²の圧縮圧力でもとの未圧縮厚さの約80～30%に圧縮するのが好ましい。この圧縮状態でさえも、弾力性マットは、空間容積と圧縮マット見掛け容積との比で少なくとも75%（稀には50%以下）、好ましくは85～96%のように、高度に多孔性でなければならない。これは、所望の程度に圧縮したマットが占有する容積の測定およびマットの重量測定により計算できる。マットの金属の比重を知れば、その固体容積は容積を比重で除して固体マット構造物の容積を得、次いで全容積からこの数値を減じて空間容積を得ることで計算できる。

この比が極端に低く、例えば弾力性マットをその未圧縮厚さの30%以下に極端に圧縮したとき、電解槽電圧は上昇し始め、これは多分一部は電極層への物質移動速度および/または電極システムの適当に発生ガスを逃散させる能力の低下に基固している。圧縮度および圧縮性マットの空隙比の関数としての電解槽電圧の代表的特性は、実施例に示してある。

用いるワイヤーの直径は、成形および型付けのタイプに応じて広範囲に変動するが、どんな場合でも電解槽組立て圧力で所望の弾力性および変形特性を得るに充分な小ささである。50～500g/cm²（電極表面）の負荷に対応する組立て圧力は、電極結合隔膜とそれぞれの電流伝達構造物または集電子との間の良好な電気的接觸を得るために必要であるが、一般に2000g/cm²までの高い圧力も用い得る。約400g/cm²（突出表面）の圧力で非圧縮マットの厚さの約60%以下の圧縮に対応するこの発明の弾力性マットの約1.5～3.0mmの変形を与えることにより、電極との接觸圧力は、高い表面積および2mm/mまでの平面性からの変位を有する電解槽で上記の制限範囲で得られる。

金属ワイヤーの直径は、0.1mmまたはそれ以下

ないし0.7mmが好ましく、非圧縮マットの厚さ即ちコイルの直径またはクリンプの大きさはワイヤー直径の5倍またはそれ以上で好ましくは4~20mmである。したがつて、圧縮性断面は大きな遊離容積即ち電解質およびガスの流れが自由でこれに開放された占有容積の大割合を含んでいる。圧縮性ワイヤー螺旋を含む上記のしわ付織物では、この遊離容積のパーセントは織物が占める全容積の75%以上である。この織物を通るガスおよび電解質の流れの圧力低下が無視できるときは、この遊離容積のパーセントはまれには25%以下、好ましくは50%以上である。

隔膜表面に直接結合した粒子電極または他の多孔性電極層の使用を企図しないときは、弾力性マットは直接に隔膜または膜と係合して電極として作用する。

膜に結合した電極について同じ考察が圧縮性マットの構造と特徴にまた応用される。十分驚くべきことに電極表面と隔膜または膜との間の弾力的接触点の満足な密度を与えることにより、結合した多孔性電極層の使用に関して実質上無視できる槽電圧の損失だけが達成できる。接触点の密度は、少なくとも約30ポイント/cm² (隔膜または膜表面)、好ましくは約50ポイントまたはそれ以上/cm²である。逆に、単一の接触点の接触面積は、できるだけ小さくなければならず、全接触面積に対する対応する係合隔膜または膜面積の比は、0.6以下好ましくは0.4以下である。

実際上は、メッシュ数少なくとも10、好ましくは20以上普通は20~200またはより微細なメッシュのエクスパンデッドメタルで、弾力性、圧縮マットと隔膜または膜との間に介在させたのと類似特性のものを用いるのが好ましい。メッシュ数は、インチ当りの糸またはワイヤーの数を示す。

このような電極スクリーンと隔膜または膜表面との間の弾力的、微細かつ緻密な接触条件下で、電極反応の主要部は電極スクリーンと隔膜または膜との間の接触界面で起き、大部分のイオンの伝導は隔膜または膜中およびこれを横切つて起き電極と接触する液状電解質中には殆んど起きない。例えば、2000000Ωcm以上の抵抗を有する2度蒸留した純水の電気分解が、驚く程の低槽電圧で、カチオン交換隔膜を設けたこのタイプの電解槽で成功裡に実施できた。

さらに、アルカリ金属塩ブラインの電気分解を同一電解槽で行つたとき、電解槽の方向を水平から垂直に変えて槽電圧の認められる程の変化はなく、所謂“泡の影響”に基因する槽電圧低下への影響は無視できることを示している。この挙動は、隔膜に結合した粒状電極を有する固体電解質槽の挙動とよく一致し、この電解槽は從来の隔膜または膜と接触または僅かに間隔のある粗い多孔性電極を備え、“泡の影響”が槽電圧に大きく寄与し、ガス分離速度の低下およびガス泡の蓄積による電極の高さに沿つた個数の増大のために、槽電圧はガス発生多孔性電極が電解質ヘッドの下側に水平に保たれたとき低下し、一方電極が垂直のとき最大になるものと逆である。

この予想外の挙動の説明は、イオンの伝導は隔膜または膜中で起きかつ微細メッシュスクリーン電極と隔膜または膜との間の極く小さな個々の接触部分の弾力的接触は、接触界面で生成した微少量のガスを容易に解放して直ちに再び接触を生じるために、電解槽は実質上固体電解質電解槽のように挙動するという事実に一部は基因している。弾力的に圧縮したマットは、実質上均一な接触圧力および電極表面と隔膜または膜との間の高密度微細接触点の均一な実質上完全な適用範囲を保証し、そして圧縮電極マットはガス解放スプリングとして効果的に作用して電極表面と隔膜または膜との間の実質上一定の接触を維持する。

電解槽の両電極は、それぞれアノード液およびカソード液に抵抗性材料から作つた弾力的に圧縮性マットおよび少なくとも30個の接触点/cm²の無数の接触を与える微細メッシュスクリーンよりもなつていて、好ましくは、電解槽の一方の電極のみかつ微細メッシュ電極スクリーンを伴つたこの発明の弾力性、圧縮性マットよりなり、他の電極は実質上剛性の多孔構造で好ましくは粗い剛性構造物と隔膜または膜との間に介在した微細メッシュスクリーンを有している。

第1図に示した圧縮性電極マットは、直径0.6mm (またはそれ以下) のニッケルワイヤーよりなる一連の交絡した螺旋状、円筒状渦巻きより、これらコイルは相互に隣接するものに内側に巻き付きコイル直径15mmを有している。

第2図の構造の代表的具体例では、直径0.5mmのニッケルワイヤー製の平らになつたまたは梢円

断面を有する実質上螺旋状渦巻きよりなり、コイルは隣接するものの内側に巻き付き短軸は8mmである。

第3図のマットの代表的具体例は、直径0.15mmのニッケルワイヤーの編成メッシュで、成形によりクリンプしており、クリンプの高さまたは大きさは5mmの波の間のピッチは5mmである。クリンプは第3図に示すように、ヘリンボーン模様の形状の交差した平行クリンプ列になつてゐる。

第4図の食塩ブラインの電気分解に有用でこの発明の電流集電子を具体化した固体電解質電解槽は、その周辺全体に沿つたシール表面4を有する水平アノード端板3を含み、シール表面4は隔膜5の端縁と密封接觸し所望により液体不透過性絶縁ガスケット(図示せず)の挿入物を有してゐる。アノード端板3は、中央凹陥部6を有し、これは隔膜表面に結合したアノード部分7の面積に対応する表面を有するシール表面に關してゐる。アノード端板は鋼製で、アノード液と接觸するその側部はチタンまたは他の非受動態性バルブメタルでクラッドされているか、または端板はグラファイトまたはグラファイトと化学抵抗性の樹脂バインダーの成形性混合物より作つてある。

アノード集電子は、貴金属および/または酸化物および白金族金属の酸化物混合物のような非受動態化、電解抵抗性材料で被覆したチタン、ニオビウムまたは他のバルブメタルのスクリーンまたはエクスパンデッドシート8よりなつてゐる。スクリーンまたはエクスパンデッドシート8は、電解槽端板の中央凹陥部6に溶接したチタンまたは他のバルブメタルの一連のリブまたは突起9に溶接するか単に載置して、スクリーンまたは膨張シートを端板のシール表面4と平行、好ましくは共通平面にしてある。

垂直カソード端板10は、その内側部に周辺シール表面12に関して中央凹陥部11を有し、この凹陥部11は実質上平面即ちリブがなくシール表面平面に対して平行である。カソード端板の内側部凹陥部には、この発明の好ましくはニッケル合金製のの弾力的、圧縮性電流集電マット13を位置させる。

未圧縮、弾力性集電マットの厚さは、シール表面の平面に関して中央凹陥部の深さより10~60%大きく、電解槽の組立て中に集電マットはそのも

との厚さの10~60%圧縮して、好ましくは80~600g/cm(突出表面)の範囲の弾性反動力を加える。カソード端板10は、鋼または他の任意の苛性ソーダおよび水素に抵抗性の電気的材料で作る。

隔膜5は、流体不透過性でカチオン透過性のイオン交換膜例えばテトラフルオロエチレンとスルファン酸基、カルボン酸基またはスルファンアミド基のようなイオン交換基を含むバーフルオロスルフォニルエトキシビニルエーテルとの共重合体の厚さ0.3mmの重合体フィルムよりなつてゐる。その薄さのために、隔膜は可撓性で、支持しない限り垂れ下つたり、クリープまたは変形したりする。このような隔膜はE.I.ジュポン社によりナフ15イオンとして製造されている。

隔膜のアノード側には、導電性、電気触媒物質、好ましくは少なくとも1種の白金族金属の酸化物または混合酸化物よりなる粒子の厚さ20~150μmの多孔性層よりなるアノード7を結合してある。隔膜のカソード側には、低水素過電圧を有する導電性物質、好ましくは重量比1:1~5:1のグラファイトおよびプラチナプラックよりなる粒子の厚さ20~150μmの多孔性層よりなるカソード14を結合してある。

25 粒子を隔膜表面に結合するのに用いるバインダーは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が好ましく、電極はPTFEと導電性、触媒物質粒子の混合物を焼結して多孔性フィルムを作り、フィルムを結合させるに充分な高温で隔膜にプレスして作られる。この結合は、隔膜を電極物質の間にサンドウイッチ状に組立て、組立て物と一緒にプレスして電極粒子を隔膜に埋め込んで行われる。

30 一般に、隔膜ははじめ電解質水溶液例えば塩溶液、酸またはアルカリ金属水酸化物溶液中で煮沸して水和させ、高度に水和させて10~20wt%またはそれ以上の水和水または単なる吸着水として多量の結合水を含んでゐる。この場合、ラミネーション処理中に多量の水分損失を防止する注意が必要である。

40 このラミネーションは、積層物に熱の他に圧力を加えて達成するので、水は蒸発する傾向がありこれは次の1つまたはそれ以上の手段で最小にされる:

(1) 積層物を、不透過性被包体で包む、即ちその

周線をプレスまたはシールした金属箔の間で積層物の周囲に水で飽和した雰囲気を維持する。
 (2) 適当な設計の型で水を急速に積層物に戻す。
 (3) 水蒸気雰囲気中で成形する。

隔壁表面に結合した電極は、実際には2個の端板の中央凹陥部6および11に対応する突出部を有している。

第5図は、組立て状態の第4図電解槽を示し、両図面で対応部は同一符号である。端板3および10は一緒に締め付けて螺旋状コイルマット13を電極14に押し付ける。電解槽の操業中、例えば飽和食塩ブラインによりなるアノード液はアノード室を循環させ、より好ましくは新鮮なアノード液を室底部近辺の入口パイプ(図示せず)から供給し使用済アノード液を発生塩素とともに頂部周辺の出口パイプ(図示せず)から排出する。

カソード室には水または稀苛性ソーダを室底部の入口パイプ(図示せず)から供給し、得られる苛性ソーダを濃厚溶液としてカソード室の上端の出口パイプ(図示せず)から回収する。カソードで発生した水素は、濃苛性ソーダ溶液とともにまたは室頂部の別の出口パイプから回収する。

弾力性集電マットのメッシュは開いているので、圧縮した集電マットを通るガスまたは電解質の流れに対し殆んど抵抗はない。アノードおよびカソード端板は、両者とも外部電源に適当に接続し、電流は一連のリブ9からアノード電流集電子8に流れ、そこからスクリーンまたはエクスパンデッドシート8およびアノード7の間の多数の接触点を通ってアノード7に伝達される。

イオンの伝達は、実質上イオン交換膜を横切つて起き電流は実質上膜5を横切つて電解槽のアノード7からカソード14に移動するナトリウムイオンにより運ばれる。電流集電マット13は、電流をカソード14からニッケル合金ワイヤーとカソードとの間の多数の接触点を通って集めてから、多数の接触点を通つてカソード端板10に伝達する。

電解槽の組立て後、圧縮状態での電流集電マット13は製品のものとの厚さ即ち单一のコイルまたはクリンプの10~60%の間の変形を伴つて、カソード14の表面したがつて実質上非変形性アノード電流集電子8で代表される抑制表面に対して弾性反動力を加える。この反動力は、カソード14

およびアノード7を有するカソード集電子およびアノード集電子の間の接触点に所望圧力を維持する。

弾力性集電マットの隣接螺旋または隣接コイル間の弾性変形差に対する機械的抑制具がないことは、アノード集電子8およびカソード室の表面1で代表される協働表面間の平面性または平行性の避けられない僅かの変位を調節する。標準的組立工程で通常起きるこのような僅かな変化は、充10分に補償できる。

第6図および第7図で、第4図および第5図で示した電解槽の弾力性、圧縮性集電マットの好ましい2つの具体例を示している。簡単化のために、適当な部品のみを示し、第4、5図と同一符号を付してある。第6図の弾力性、圧縮性マットは、直径0.6mmのニッケルワイヤー13aの一連の螺旋状、円筒状スパイラルで、そのコイルは好ましくは第1図の写真でより明瞭に示すように相互に他の内側に巻き付けコイルの直径は10mmである。弾力性マット13と表面にカソード層14を有する隔壁5との間に、好ましくは厚さ0.3mmのニッケルシートのエクスパンデッドシートである薄いスクリーン15を設けてある。その薄いスクリーン15は容易に可撓性または柔軟性で隔壁5に押し付けたときマット13のワイヤーリープで加えられる弾性反動力下の彎曲および曲げに對し殆んど抵抗がない。第7図は、第6図に類似の具体例を示すが、弾力的、圧縮性マット13は、第3図に写真で示したような直径0.15mmニッケルワイヤーのクリンプ編成布帛である。

第8図はこの発明の別の具体例を示し、この発明の圧縮性電極または電流集電マットを用いる特に食塩ブラインの電気分解に有用な電解槽は、任意に液体不透過性、絶縁周辺ガスケット(図示せず)を挿入した、全周辺に沿つて隔壁5の周辺とシール自在に接触するシール表面4を備えた縦型アノード端板3を有している。アノード端板3は、ブラインを導入する下部から使用済ブラインおよび発生塩素を排出する頂部に延びる表面を有するシール表面に關し中央凹陥部6を備え、この頂部および下部は通常容易に連通している。端板は、鋼製でアノード液と接触する側部はチタンまたは他の受動態化バルブメタルでクラッドされるか、グラファイトまたはグラファイトと化学抵抗

性の樹脂バインダーまたは他の陽極抵抗性物質との成形性混合物より作られている。

アノードは、貴金属および/または酸化物および白金族金属混合物酸化物のような非受動態化、電解抵抗性物質の被覆または導電性基材上に沈着させたときアノード表面として働く他の電気触媒被覆を有する、ガスおよび電解質透過性のチタン、ニオビウムまたは他のバルブメタルのスクリーンまたはエクスパンデッドシート8である。アノードは実質上剛性の粗スクリーンで大きな抵抗損失なしにリブ9から電解用電流を運ぶに充分な厚さである。より好ましくは、粗スクリーン8と同一材料の柔軟な微細メッシュスクリーン(図示せず)を、粗スクリーン8の上に載置して30またはそれ以上、好ましくは60~100接触点/cm(隔膜または膜表面)の密度で隔膜または膜との微細接触を与える。微細メッシュスクリーンは、粗スクリーンにスポット溶接するか、粗スクリーン8と隔膜または膜5との間にサンドウイッチ状にする。微細メッシュスクリーンは、貴金属またはアノード液に抵抗性の導電性酸化物で被覆する。

垂直カソード端板10は、その内側部に周辺シール表面12に関して中央凹陥部11を有し、この凹陥部11はリブなしの実質上平面状でかつシール表面平面と平行である。この発明で企図し好ましくはニッケル合金製の弾力的圧縮性マット13は、カソード端板の凹陥部内側に位置させる。図に示した具体例では、マット13はワイヤー製螺旋または多数の交絡した螺旋で、これら螺旋は隔膜または膜と直接係合していてもよい。しかし、薄い金属スクリーン16をワイヤー螺旋と隔膜または膜との間に介在させて螺旋マット13およびスクリーン16を相互にかつ隔膜または膜と摺動自在に係合させるのが好ましい。

螺旋の隣接スパイラルの間隔は、螺旋間例えれば螺旋で囲まれた中央部の中へおよびこれからガスおよび電解質の流れまたは移動が容易なように充分大きくしなければならない。一般にこれら間隔は、ワイヤー直径の3~5倍またはそれ以上で充分大きくする。未圧縮螺旋ワイヤーコイルの厚さは、シール表面の平面に関する中央凹陥部11の深さより10~60%大きいのが好ましい。電解槽の組立て中に、コイルはもとの厚さの10~60%圧

縮して好ましくは80~100% /cm(突出表面)の範囲の弾性反動力を加える。

カソード端板10は、鋼製または苛性ソーダおよび水素に抵抗性の他の導電性物質で作る。スクリーン16は、ニッケルワイヤーまたはカソード条件下で腐蝕抵抗性の他の材料で作られる。このスクリーン16は剛性でもよいが、好ましくは非剛性、可撓性で容易に彎曲して隔膜または膜カソードサイド(側)の不規則性と合致できるようにする。これらの不規則性は、隔膜表面自身のものであるが、より普通には隔膜または膜を担持する剛性アノードにおける不規則性である。

一般に、スクリーン16は螺旋マット13よりは可撓性である。

多くの目的には、スクリーン16のメッシュ寸法は螺旋のスパイラル間の開口寸法より小さくなければならず、幅および長さ方向に0.5~3mmの開口を有するスクリーンが適当であるがより微細メッシュのスクリーンがこの発明では特に好ましい。介在スクリーン16は、複数の機能を果している。第1に、スクリーンは導電性であるので、活性電極表面である。第2に、螺旋または他の圧縮性電極要素が隔膜または膜を局部的に研削、侵入または薄化するのを防止しつつ圧縮した電極は局所でスクリーンに対し押し付ける役をし、スクリーンは隣接する圧力点の間で隔膜または膜表面に沿つて圧力を分配するのを助けつつ変形したスパイラル部分が隔膜または膜に侵入または研削するのを防止する。

電気分解中に、水素およびアルカリ水酸化物がスクリーン16上および一般に螺旋の若干の部分および全体でさえでも発生する。螺旋スパイラル13を圧縮したとき、その裏表面(隔膜表面から離れたまたは間隔のある表面)はスクリーン16および隔膜または膜5に接近し、もちろん圧縮の程度が大きい程、隔膜または膜からのスパイラルの平均間隔は小さくなりかつスパイラル表面のカソード分極の程度は小さくなる。したがつて、圧縮の効果は、カソードの全有効表面の増大である。

電極の圧縮は、1000A/cm²(隔膜または膜表面)またはそれ以上の電流流量を支持するに必要とする全体の電圧を効果的に低下させることができた。同時に、圧縮は圧縮性電極が電解質およ

びガスの流れに開口を残すように制限すべきである。したがつて、第9図に示すように、スパイラルは電解質およびガスが上昇できる中央垂直通路を与えるように開口している。さらに、スパイラル間の空間は、カソード液が隔膜または膜およびスパイラルの両側に近づける空間を残している。一般にスパイラルのワイヤーは小さく、直径0.05~0.5mmの範囲である。大きなワイヤーも使えるが、より剛直であり、圧縮性が小さく、1.5mm以上のワイヤーを使うのはまれである。

第9図は組立てた状態の第8図の電解槽を示し、両図面で対応する部分は同一符号である。端板3および10は一緒に締め付けて、螺旋コイルマツト13を電極16に対して押し付ける。電解槽が膜を備えているならば操業中、例えば飽和食塩ブラインよりなるアノード液はアノード室を通じ循環させ、より好ましくは新鮮なアノード液は室底部近くの入口パイプ(図示せず)から供給し使用済アノード液は発生塩素とともに室の頂部周辺の出口パイプ(図示せず)から排出する。

カソード室には水または稀アルカリ水溶液を室底部の入口パイプから供給し、得られるアルカリは濃厚溶液としてカソード室の上端の出口パイプ(図示せず)から回収する。カソードで発生した水素は、濃厚苛性アルカリ溶液とともにまたは室頂部の別の出口パイプを通じてカソード室から回収できる。

アノードおよびカソード端板は、ともに外部電源に適当に接続し電流は一連のリブ9を通つてアノード8に通過する。イオン伝達は、アノード8から膜5を通つてカソード16へ移動するナトリウムイオンで実質上運ばれる電流でイオン交換膜5を横切つて起る。両電極は多数の接触点を隔膜に提供し、電流は終局的には多数の接触点を通つてカソード端板10に流れる。

電解槽の組立て後、製品のもとの厚さ即ち单一のコイルまたはクリンプの10~60%の変形を伴う圧縮性集電マツト13は、柔軟なカソードスクリーン14に対し、したがつて比較的より剛性で実質上非変形性のアノードまたはアノード集電子8で代表される抑制表面に対し弹性反動力を加える。この反動力は、カソードと隔膜または膜との間にスクリーン部分とカソード16の螺旋部分との間の接触点に所望の圧力を維持する。

螺旋スパイラルおよび柔軟なスクリーンは、相互におよび隔膜または膜に関する以外に後部担持壁とも摺動自在であるので、弾力性電極の隣接スパイラルまたは隣接コイル間の弹性変形差に対する機械的抑制が存在しないことは、アノード8およびカソード室の担持表面11でそれぞれ示される共働表面間の平面性または平行性の避けられない僅かの偏奇を横方向に調節する。普通標準的な組立処理中に起きるこのような僅かな偏奇は、実10 質的な程度に補償される。

この発明の弾力性マツトの利点は、直列配置で多数の単位電解槽を締付けて高生産能力のモジュールを形成した工業的フィルターブレースタイル電解装置で完全に実現できる。この場合、中間電解15 槽の端板は、それぞれの表面でアノードおよびカソード集電子を有する複極セパレーターの表面で代表される。複極セパレーターは、それぞれの電極室の壁を規定するように働く以外に、1つの電解室のアノードを直列の隣の電解室のカソードに20 電気的に接続する。

高変形性のために、この発明の圧縮性マツトは、フィルターブレースタイルモジュールの締め付け圧力を各単一電解室へのより均一な分布に役立ち、特に各隔膜または膜の反対側が比較的剛性の25 アノード8で剛直に支持されているときそうである。このような直列電解槽では、単一電解室のシール表面に弾力性ガスケットを用いることは、締め付けたフィルターブレースタイルモジュールの弾力性を隔膜弾力性に限定するのを避けるために推奨される。したがつて、直列になつてある各電解30 室内部の弾力性集電子の弹性変形性で、大きな利点が得られる。

第10図は別の具体例を示し、電極の圧縮マツトとして螺旋スパイラルの代りに交絡ワイヤーの35 クリップ織物を用い、かつ追加の電解質通路を電解質循環のために設けてある。図示の通り、電解槽はアノード端板103およびカソード端板110を含み、両者は垂直平面でアノード空間106およびカソード空間111を包囲する側壁を有する形態で垂直平面で装着されている。各端板は、それぞれの端板平面から突出する側壁に周辺シール表面を有し、104はアノードシール表面、112はカソードシール表面である。これらのシール表面は、側壁の間の包囲空間を横切つて張られ

る隔膜または膜 105 を担持している。

アノード 108 は、チタンのエクスパンデッドメタルまたは他の多孔性アノード抵抗性基材の比較的剛性非圧縮性粗目スクリーンよりなり、好ましくはその上に非受働態性被覆例えれば白金族金属、その酸化物または混合酸化物の被覆を有している。この粗目スクリーンは、アノード板の側壁内部に適合するような寸法で、アノード端板基体に固着しこれから突出する間隔のある導電性金属またはグラファイトのリブ 109 に剛的に支持されている。リブ間の空間は、空間の底部から供給し頂部から排出するアノード液の容易な流れを与える。端板およびリブ全体は、グラファイトまたはチタンを被覆した鋼または他の適当な材料である。アノード粗目スクリーン 108 を担持するリブ端部は、例えればプラチナで被覆して電気的接触を改良しても被覆しなくてもよく、アノードスクリーン 108 をリブ 109 に溶接してもよい。剛性、アノード粗目スクリーン 108 は、真直ぐな位置に堅固に保持する。このスクリーン 108 は、隔膜または膜から離れて上向きに傾斜した開口を有するエクスパンデッドメタルとして上昇するガス気泡を空間に向けてよい（第 11 図参照）。

より好ましくは、非受働態性層（好ましくはアノード反応例えれば塩素発生に対し低過電圧を有する貴金属または導電性酸化物）で被覆したチタンまたは他のバルブメタルの薄い柔軟なスクリーン 108a を、剛性、粗目スクリーン 108 と隔膜または膜 105 との間に設ける。薄いスクリーン 108a は、少なくとも 30 接触/cm² の隔膜との極めて小面積の大きな接触密度を与える。これは、粗スクリーン 108 にスポット溶接してもしなくてもよい。

カソード側では、リブ 120 がカソード端板 110 の基部から外側にカソード空間 111 の全深さの距離延びている。これらのリブは、電解槽を横切って間隔があり電解質の流れのために平行な空間を与える。上記の通り、カソード端板およびリブは、鋼、ニッケル—鉄合金または他のカソード反応抵抗性物質で作られる。導電性リブ 120 には、多孔性でその片側から他側に容易に電解質が循環できる比較的剛性の圧力板 122 を溶接する。一般にこれらの開口は、上向きに圧縮性電極

から空間 111（第 11 図参照）に向つて傾斜している。圧力板 122 は、導電性で極性を電極に与えかつこれに圧力を加えるように働き、鋼、ニッケル、銅またはこれらの合金のエクスパンデッドメタルまたは厚いスクリーンよりできている。

比較的可撓性スクリーン 114 は隔膜または膜 105 のカソード側を担持し、その可撓性および比較的薄いために隔膜または膜の外形そしてより剛性のアノード 108 の外形になる。この薄くて柔軟なスクリーン 114 は実質上カソードとして働くので、導電性例えればニッケルワイヤーまたは他のカソード反応抵抗性ワイヤーのスクリーンで、低い水素過電圧表面を有している。薄くて柔軟なスクリーン 114 は、少なくとも 30 接触/cm² の隔膜との極めて小面積の大きな接触密度を有するのが好ましい。圧縮性マット 113 を、カソードスクリーン 114 とカソード圧力板 122 との間に取り付ける。

第 10 図に示すように、マット 113 はクリンプまたはしわ付ワイヤーメッシュ織物で、この織物は第 3 図に示したタイプの開口メッシュ編成ワイヤーが好ましく、ワイヤーストランドは交絡したループを有する比較的平らな生地に編成する。この生地を、波が例えば 0.3~2 cm 離れるように近接させ、圧縮性織物全体の厚さ 5~10 mm の波状にクリンプまたはしわ付けする。クリンプは第 3 図に示すようにジグザグまたはヘリンボーンで、スクリーン 114 より大きな孔寸法を有する粗メッシュ織物である。

第 10 図に示すように、この波状織物マット 113 を、薄くて柔軟なスクリーン 114 とより剛性のエクスパンデッドメタル圧力板 122 との間の空間に取付ける波形は空間を横切つて延び、圧縮織物マット 113 の空間比は、織物の占める見掛け容積の 75% 以上、好ましくは 85~96% である。図示の通り、波形は垂直または傾斜方向に延びて、ガスおよび電解質の上向きの自由流れ用の通路を与え、この通路は織物のワイヤーにより実質上妨害されない。このことは、波の両側のメッシュ開口が流体の自由流通を許すので一方から他の側に電解槽を横切つて延びているときでもそうである。

他の具体例について述べたように、端板 110 および 103 は一緒に締め付け、隔膜または膜も

しくは端部壁の間に設けた外部大気から隔膜または膜をシールドするガスケットを担持する。締め付け圧は、波状織物マット113を薄くて柔軟なスクリーン114に押し付け次いで隔膜または膜を反対側のアノード108aに押し付け、この圧縮力は全体の低電圧を許容する。未圧縮織物マット113が全体の厚さ6mmを有するとき行つた試験で、電流密度3000A/m² (突出電極面積) で圧縮性マットを厚さ4mmおよび2mmに圧縮したとき、圧縮Oで同じ電流密度のときに比して約150mVの電圧低下が達成できた。

圧縮Oから4mmの間で、5~150mVの電圧低下が観察された。電解槽電圧は約2mmの圧縮までは実際上一定に保たれ、圧縮が2mm以下、即ちマットのもとの厚さの約30%以下になつたとき謹かに上昇し始めた。このことは、ブライン電気分解処理で5%またはそれ以上の実質的なエネルギー節約を示している。

この膜を備えた電解槽を有する具体例の操業中、実質上飽和した食塩水溶液を、電解槽底部に供給してリブ109の間の通路または空間106を通して上向きに流し、消耗したブラインおよび発生塩素は槽頂部から逃散した。水または稀奇性ソーダをカソード室底部に供給し、通路111および圧縮したマット113の空間を通して上昇させ、発生水素およびアルカリを電解槽頂部から取り出した。電気分解は、直流電圧をアノードおよびカソードの端板に印加して行つた。

第11図は電解槽の流れパターンを示し、加圧板122の少なくとも上部開口は鎧戸構造として圧縮マット113から上向きの傾斜出口を与えて発生水素および/または電解質の若干の部分を後部電解質室111(第10図)に逃がす。したがつて、圧力板122の裏側の空間および圧縮マット113で占められる空間は、上向きの電解質およびガス流れを与える。

このような2つの室により、圧力板122と隔膜または膜との間の空隙を減少させ、マット113の圧縮を増大させながら流体流れに対するマットの開口を残し、カソードの活性部分の全有効表面積の増大に役立つている。

第12図は電解槽の操業法を示している。第5, 9または10図で示したタイプの膜を備えた縦型電解槽20は、槽のアノード液室(アノード

部)の底部に入るアノード液入口ライン22およびアノード部の頂部から出るアノード液出口ライン24を有している。同様に、カソード液入口ライン26は電解槽20のカソード液室の底部に入り、カソード部はその頂部に位置する出口ライン28を有している。アノード部は、アノード側に押し付けたアノード8, 108およびカソード側に押し付けたカソード14, 114を有する膜5, 105で、カソード部から分離されている。10 隔膜一電極は上向きに延び、その高さは0.4~1mまたはそれ以上である。

アノード室は、隔膜および片側のアノードと他側のアノード端壁9, 109(第5, 9または10図参照)により囲まれ、一方カソード室は隔膜15 および片側のカソードと他側の、直立カソード端壁で囲まれている。操業に際しては、ブラインを供給タンク30からバルブ付ライン32を通つてライン22に供給し、循環タンク34設けその下部からライン25を通つてブラインを排出する。20 アノード室底部に入るブライン濃度は、ライン22を通る相対的流れの量比調整で飽和に近くなるようにし、アノード室底部に入るブラインは上向きに流れアノードと接触する。その結果、塩素が発生しアノード液とともに上昇し、両者はライン25を通つてタンク34に排出される。次いで塩素は分離され出口36を通つて排出され、ブラインはタンク34に集められ再循環する。このブラインの若干の部分は、消耗ブラインとしてオーバーフローライン40を通つて取り出され、再飽和30 および精製のために固体アルカリ金属ハロゲン化物源に送る。ハロゲン化物または他の化合物の形態でのアルカリ土類金属は、低く保ちアルカリ金属ハロゲン化物の1ppm以下、しばしば50~100ppmに保つ。

カソード側では、水をタンクまたは他の供給源42からライン44を通つてライン26に供給し、ライン44は循環ライン26に排出し、そこで循環タンクからライン26を通つて来る循環アルカリ金属水酸化物(NaOH)と混合される。40 水ーアルカリ金属水酸化物混合物は、カソード室の底部に入り、圧縮性、ガス透過性集電マット13, 113(第5, 9または10図参照)を通して頂部に上昇する。流れている間に、混合物はカソードと接触して水素ガスの外にアルカリ金属水

酸化物を生じる。カソード液は、ライン 28 を通つてタンク 46 に排出され、そこで水素は出口 48 を通つて分離される。アルカリ金属水酸化物溶液はライン 50 を通つて取り出し、ライン 44 から供給する水をコントロールして NaOH または他のアルカリの濃度を所望のレベルに保つ。この濃度は、アルカリ金属水酸化物 5 または 10wt% でもよいが、一般に約 15wt% 以上、好ましくは 15~40wt% である。

ガスが両電極で発生するので、発生ガスのガス上昇特性の長所を利用ることができ、これは電解槽を液が流れる状態で操業しアノード室およびカソード室を比較的狭く、例えば幅を 0.5~8 cm に保つて達成できる。このような条件では、発生ガスは電解質および電解質ラッジを伴つて急速に上昇し、ガスは排出パイプを通つて循環タンクに排出され、この循環は所望によりポンプ補助される。

この発明の集電マットとして用いるのに適した編成金属織物は、英国、サーリ州、サウスクリイドンのニットメッシュリミデッドで製造され、編成織物は寸法およびワイヤーの太さは種々ある。一般に用いるワイヤーは 0.1~0.7 mm であるが、より太いまたは細いワイヤーも用いられ、これらのワイヤーを編成して 2.5~20 ステッチ/インチ (1~4 ステッチ/cm)、好ましくは約 8~20 ステッチ/インチ (2~4 ステッチ/cm) を与える。もちろん広範な変化が可能で 5~100 メッシュの波状ワイヤースクリーンが用い得る。

織成・編成または交絡金属シートをクリンプして反復波状外形を与え、または緩い織布または他の方法で配列させてワイヤー直径の 5~100 倍またはそれ以上の厚さの織物を与えてシートを圧縮性にする。しかし、構造は交絡し移動を制限されているので織物の弾性は保持されている。規則正しい間隔の波状でクリンプしたとき、例えばヘリンボーン形状のときでもそうである。所望により、この編成織物を何枚も重ねることもできる。

第 3 図に示した螺旋構造を用いたとき、ワイヤー螺旋は弾性的に圧縮自在でなければならない。ワイヤーの直径および螺旋の直径は、必要な圧縮性および弾力性を与えるようなものである。螺旋の直径は、未圧縮状態でワイヤー直径の 10 倍またはそれ以上である。例えば、直径 0.6 mm のニッケル

ワイヤーを直径約 10 mm の螺旋に巻いたものが満足に用いられた。

上記の通りワイヤーがカソードのときは、ニッケルワイヤーが適当である。しかし、電解質または水素脆化によるカソード反応攻撃または腐蝕に抵抗できる任意の他の金属が用いられ、ステンレス鋼、銅、銀被覆銅その他である。

上記の具体例では、圧縮性集電マットをカソード側として示したが、電解槽の極性を逆にして圧縮性集電子をアノード側としてもよい。もちろんこの場合、電極ワイヤーは塩素およびアノード反応の攻撃に耐えねばならず、ワイヤーはバルブメタル例えばチタンまたはニオビウム、好ましくは白金族金属、その酸化物、二金属スピネル、ペロブスキー石等のようなアノード攻撃抵抗性の導電性、非受動態化層で被覆たものである。

場合により、圧縮性マットのアノード側への適用は、ハロゲン化物電解質の電極一隔膜または電極一膜界面への供給を制限するので、問題を生じることもある。アノード部が電解槽を通つて流れるアノード液と充分に接近しないとき、ハロゲン化物濃度は電気分解のために局部的に低下し、低下過ぎたときには水の電気分解の結果としてハロゲンよりも酸素が発生する。このことは、電極一隔膜または電極一膜の接触点の面積を小さく保つこと、即ちまれには 1.0 mm であるが普通は幅 1/2 mm 以下にして避けられ、圧縮性マットと隔膜または膜表面との間に比較的微細メッシュのスクリーン (10 メッシュまたはそれ以上) を維持して効果的に避けられる。

これらの問題はカソードでも重要であるが、カソード反応は水素を発生し、接触点が比較的大きい時でさえも、水およびアルカリ金属イオンは隔膜を通つて移動し、副反応は生起せず、たとえカソードが何らかの制限を与えたとしても、副反応生成物は少ない。したがつて、圧縮性マットはカソード側に応用するのが有利である。次の実施例で、この発明の好ましい具体例を説明するが、これらに限定されるものではない。

40 実施例 1

第 1 のテスト電解槽 A は、第 10 および 11 図によつて構成した。電極の寸法は、幅 500 mm、高さ 500 mm で、カソード端板 110、カソードリブ 120 およびカソード多孔性圧力板 122 は、ニ

31

ツケルメツキ層で被覆した鋼で作った。多孔性圧力板は、厚さ1.5mmの鋼板をスリットして寸法12mmおよび6mmを有すダイヤモンド形開口を形成して得た。アノード端板103はチタンをクラッドした鋼、アノードリブ109はチタンで作った。

アノードは、厚さ1.5mmのチタン板をスリットして10mmおよび5mmの寸法を有するダイヤモンド形開口を形成して得た実質上剛性のチタンのエクスパンデッドメタル粗スクリーン108および厚さ0.20mmのチタンシートをスリットして寸法1.75mmおよび3.00mmを有するダイヤモンド形開口を形成して得かつ粗スクリーンの内側表面にスポット溶接した微細メッシュスクリーン108aよりなつている。両スクリーンは、ルテニウム12g(金属として)/m²(突出表面)に相当するルテニウムおよびチタンの混合酸化物の層で被覆した。

カソードは、弾力性マットを構成するクリンプした編成ニツケル織物の3層よりなり、織物は直径0.15mmのニツケルワイヤーで編成した。クリンプはヘリンボーン形状で、波の大きさは4.5mmで、波の隣接頂部のピッチは5mmであつた。クリンプ織物の3層を重ね合せ100~200g/cm²の中程度の圧力を加えて予備バッキングを行つた後、マットは約5.6mmの未圧縮厚さを有していた。即ち、圧力解放後、マットは厚さ約5.6mmで弾性的に回復した。カソードは、直径0.15mmのニツケルワイヤーで形成した20メッシュニツケルスクリーン114も含み、スクリーンは感圧紙のシート上に押し付けて立証した隔膜105表面との接触約65ポイント/cm²を与えた。隔膜は、ジユポン社製のバーフルオロカーボンスルfonyl酸タイプ隔膜である厚さ0.6mmのNafion315カチオン交換隔膜の水和フィルムであつた。

同じ寸法の対照テスト電解槽Bを構成し、電極は普通の商業的実用により形成させた。即ち2つの上記の剛性粗メッシュスクリーン108および122を直接隔膜105の両表面に押し付け微細メッシュスクリーン108aおよび114を用いずかつ隔膜に対し均一に弾力的に押し付ける(圧縮性マット113の使用)こともしなかつた。テストサーキットは、第12図に示したようなものであつた。

操業条件は次の通りであつた。

メロブライン濃度

NaCl300g/1

32

出口ブライン濃度 NaCl180g/1
アノード液温度 80°C
アノード液 pH 4
カソード液の濃度 NaOH 18wt%

5 電流密度 300A/m²
テス電解槽Aを操業し、弾力性マットを電解槽の操業特性、即ち槽電圧および電流効率と圧縮の程度とを関連させて次第に圧縮した。第13図で、カープ1は槽電圧と圧縮の程度または加えた10 圧力との関係を示している。もとの未圧縮厚さの約30%に相当する厚さまでマットの圧縮を増大するとき、槽電圧が低下することが判明した。この圧縮程度を越えると、槽電圧は僅かに上昇した。

15 マットの厚さ3mmに圧縮の程度を低下させて、電解槽Aの操業と平行的に操業した対照電解槽Bの操業を比較して、下記に示す。

	槽電圧 (V)	カソード電 流効率 (%)	Cl ₂ 中のO ₂ (vol%)
電解槽A	3.3	85	4.5
電解槽B	3.7	85	4.5

20 槽電圧に対する泡効果の貢献を評価するために25 電解槽をアノードに面し先ず45°、最後に90°回転して隔膜の頂部で水平に保持した。電解槽の操業特性を、下記に示す。

	傾斜 (°)	槽電圧 (V)	カソード電 流効率 (%)	Cl ₂ 中の D ₂ (vol%)
電解槽A	45	3.3	85	4.4
電解槽B	45	3.65	85	4.4
電解槽A	水平	3.3(x)	86	4.3
電解槽B	〃	3.6(xx)	85	4.5

30 註 x: 槽電圧は徐々に上昇し始め約3.6Vで安定化した。

35 xx: 槽電圧は12V以上に急激に上昇し、このために電気分解は中止した。

40 これらの結果は、次のように解釈される:

(a) 電解槽を垂直から水平方向に回転することにより、槽電圧に対する泡効果は電解槽Bでは減少し、一方電解槽Aの比較的非感受性は実質上

無視できる泡効果に基づくと思われ、これは電解槽Bに関して電解槽Aがより低い槽電圧を一部は説明している。

(b) 水平位置に達したとき、電解槽Bでは水素ガスが隔膜の下側に滞留し始めかつカソード液を介するイオン電流伝達からカソードの活性表面をより一層絶縁し、一方電解槽Aではこの影響は極めて低い。このことは、イオン伝達の大部分が隔膜の厚さ内部に限られるということによつてのみ説明できる。

微細メッシュスクリーン108aおよび114を段々と粗スクリーンに代えることで、電極と隔膜との間の接触点の密度を徐々に低下させて、電解槽Aの挙動は段々に電解槽Bの挙動に近づいてゆくことが判明した。さらに、弾力的、圧縮性マット113は、圧縮板108および122の平面性および平行性の実質的偏奇が存在したときでも、全表面の90%以上、しばしば98%以上の密に分布した薄いスクリーン114の微細接触点を有する隔膜表面のカバーを保証する。

実施例 2

比較のために、電解槽Aを開いて隔膜105を結合したアノードおよび結合したカソードを有する類似隔膜で置換した。アノードは、隔膜表面にPTFEで結合したRu/Ti比が45/55のルテニウムおよびチタンの混合酸化物粒子の厚さ80μmの多孔性層であった。カソードは、隔膜の反対側にPTFEで結合した重量比1/1のプラチナプラックおよびグラファイトの粒子の厚さ50μmの多孔性層であった。

電解槽を、実施例1と正確に同一条件で操業し、槽電圧と弾力性カソード集電マット113の圧縮の程度との関係を第13図のカーブ2で示した。この真に固体電解質電解槽の槽電圧は、同一操業条件で電解槽Aの槽電圧より僅かに約100~200mV低いだけであった。

実施例 3

予想外の結果を立証するために、チタン製のアノード構造物全部を、ニッケル被覆鋼(アノード端板103およびアノードリブ109)および純ニッケル(粗スクリーン108および微細スクリーン108a)で代えた。用いた隔膜は、ジュポン社製厚さ0.3mmカチオン交換隔膜Nafion120であつた。

200000Ωcm以上の抵抗を有する2回蒸留純水を、アノード室およびカソード室に循環させた。徐々に上昇する電位差を電解槽の2つの端板に加え、酸素がニッケルスクリーンアノード108aで発生し水素がニッケルスクリーンカソード114で発生したとき電解用電流の通過を開始した。数時間の操業後、次の電圧-電流特性が得られた。

10

電流密度(A/m ²)	槽電圧(V)	操業温度(°C)
3000	2.7	65
5000	3.5	65
10000	5.1	65

15

電解質の導電性は顕著であり、電解槽は真の固体電解質として作動したことを立証した。

微細電極スクリーン108aおよび114を粗スクリーンで置換し、電極と隔膜との接触密度を100ポイント/cm²から16ポイント/cm²に低下させた。槽電圧の甚だしい上昇が、下記の通り認められた。

25

電流密度(A/m ²)	槽電圧(V)	操業温度(°C)
3000	8.8	65
5000	12.2	65
10000	—	—

30

当業者に明らかかなように、電極と隔膜との接触点密度を種々の便宜な方法で増大できる。例えば微細電極スクリーンをプラズマジェット沈着により金属粒子をスプレーさせるか、または隔膜と接触する表面を形成する金属ワイヤーをコントロールした化学的攻撃で一層粗にして接触点密度を大きくする。いうまでもなく、構造物は隔膜の全表面にわたって接触の均一な分布を与えるように充分に柔軟であつて、弾力性マットにより加えられる弾性反動力が全ての接触点に均一に分布するようとする。

35

図面の簡単な説明

40

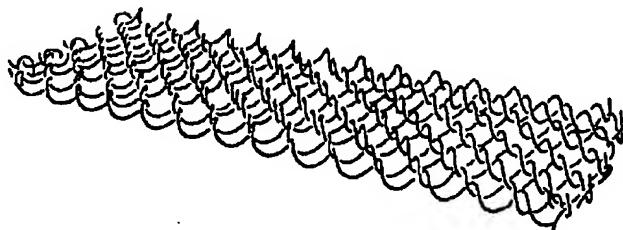
第1図は、この発明の実施に用いた弾力的圧縮性マットの具体例を示す写真。第2図は、弾力的圧縮性マットの別の具体例の写真。第3図は、弾力的圧縮性マットのさらに別の具体例の写真。第4図は、圧縮性マットが螺旋スパイラルワイヤー

よりなる弾性的圧縮性のマットを有するこの発明の固体電解質電解槽の分解水平断面図。第5図は第4図の電解槽の組立水平断面図。第6図は第4図の電解槽の集電マットの別の具体例の分解図。第7図は、第4図の電解槽の集電子の他の具体例の分解図。第8図は、この発明の電解槽の別の具体例の分解図。第9図は第8図の電解槽の組立平面断面図。第10図はこの発明の電解槽の別の具体例の水平断面図。第11図は、第10図の電解

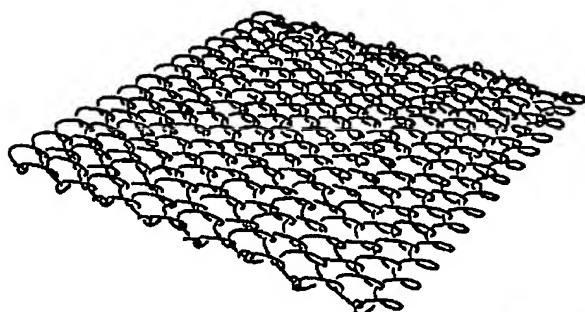
槽の垂直断面図。第12図は、この発明の電解槽で用いた電解質循環系を示す図。第13図は、弾性マットの圧縮を上昇したときに得られる電圧低下を示す図。

5 5, 105 ……多孔性隔膜またはイオン交換膜、7, 8, 108 ……アノードまたはアノード部、13, 113 ……弾力的圧縮性マット、14, 114 ……カソード。

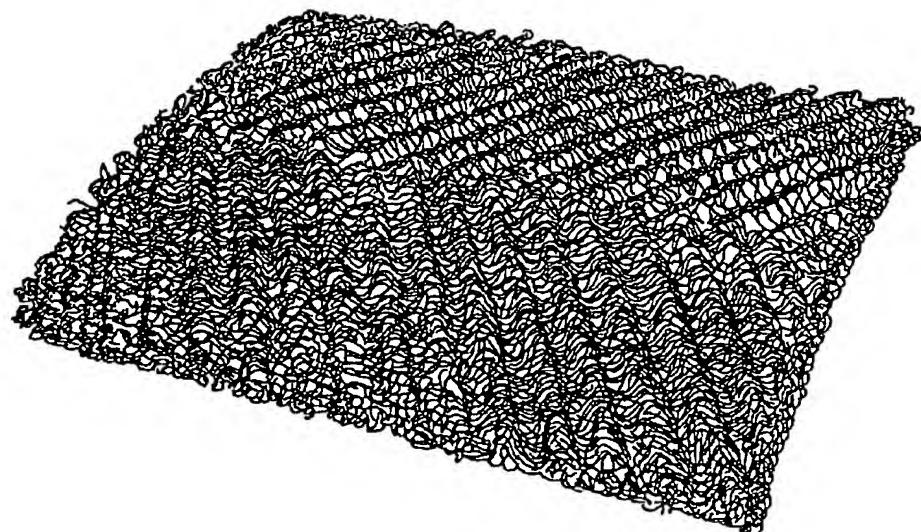
第1図



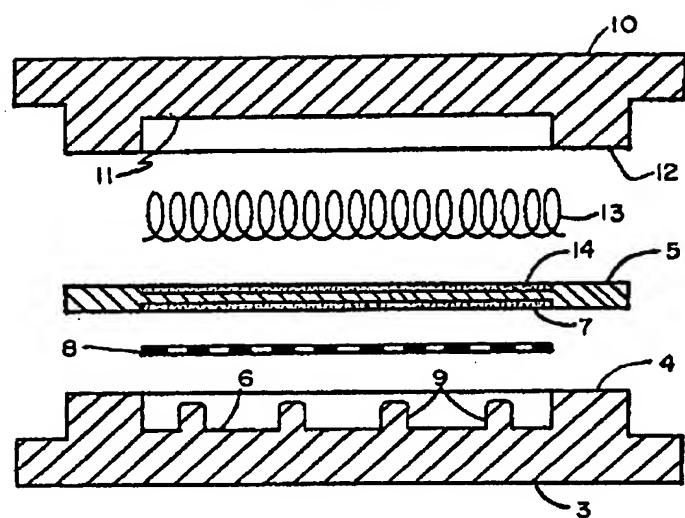
第2図



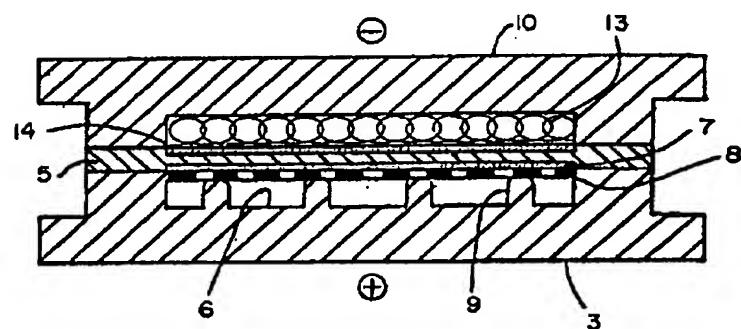
第3図



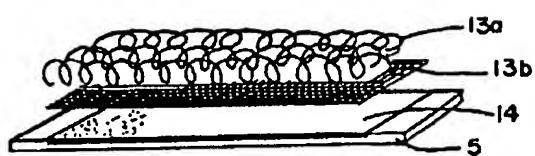
第4図



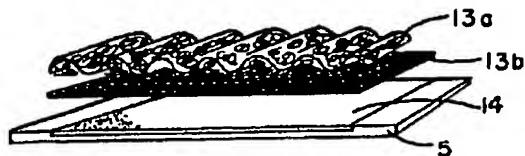
第5図



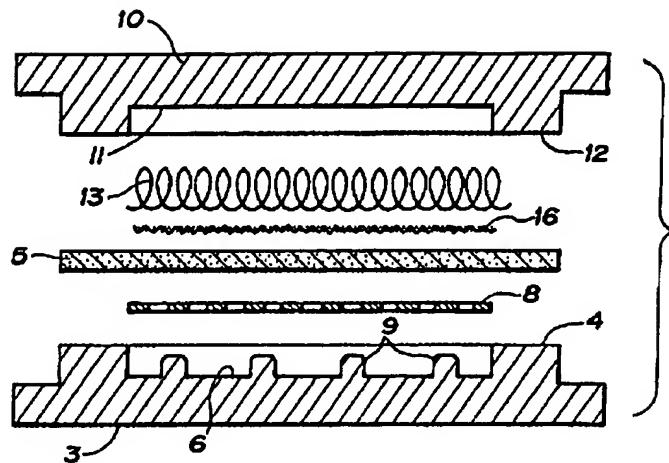
第6図



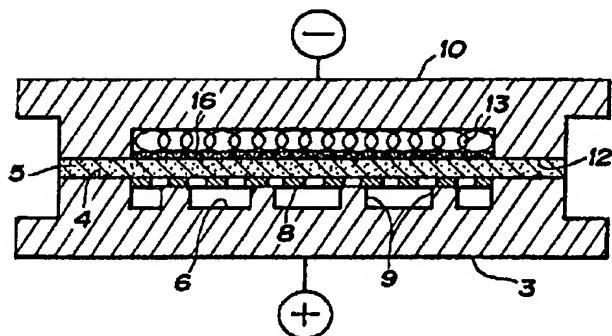
第7図



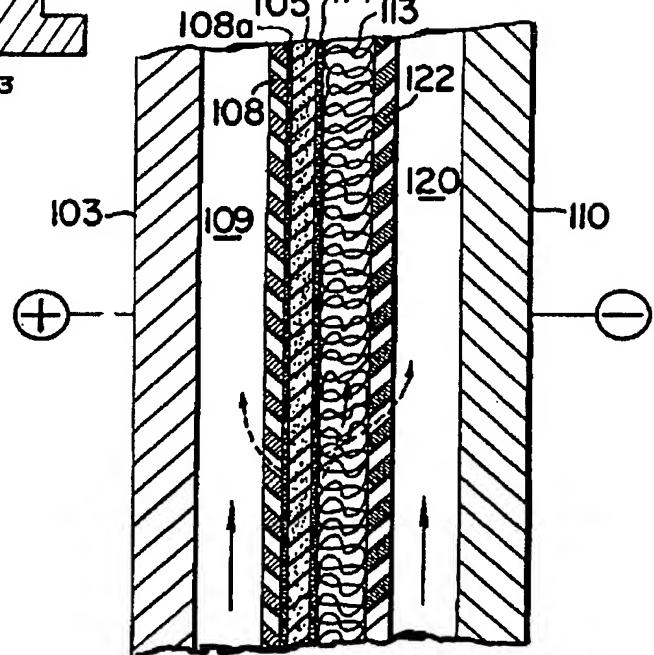
第8図



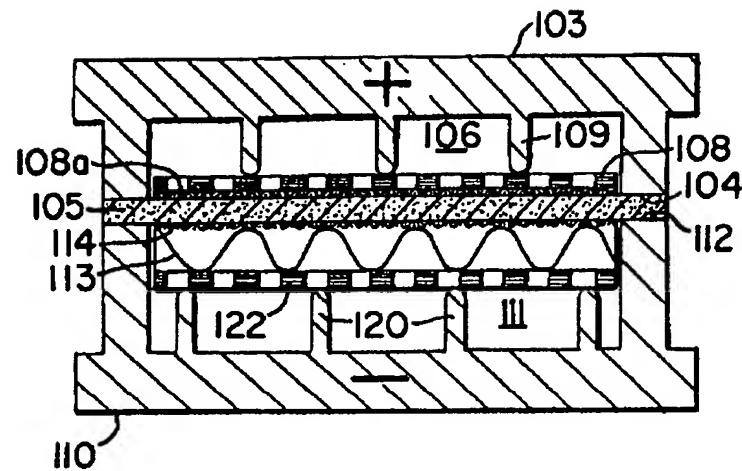
第9図



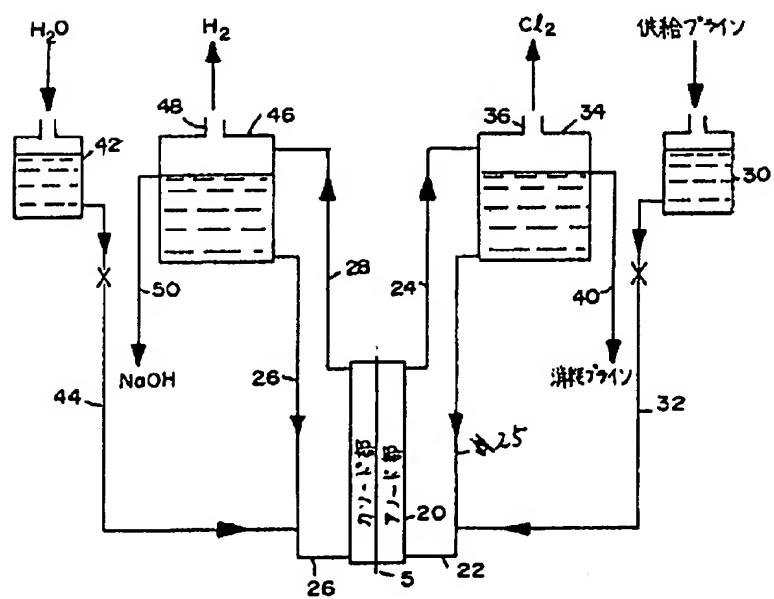
第11図



第10図



第12図



第13図

